



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 43 803 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 01 B 25/37
// (C08K 3/32,
3:22) B29C 71/04

⑳ Aktenzeichen: 195 43 803.5
㉔ Anmeldetag: 24. 11. 95
㉕ Offenlegungstag: 28. 5. 97

DE 195 43 803 A 1

⑦1 Anmelder:
Chemische Fabrik Budenheim Rudolf A. Oetker,
55257 Budenheim, DE

⑦4 Vertreter:
Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65189
Wiesbaden

⑦2 Erfinder:
Wissemborski, Rüdiger, 55218 Ingelheim, DE;
Markmann, Joachim, Dr., 55452 Dorsheim, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 41 36 994 A1
DE 39 17 294 A1
DE 33 42 292 A1
US-RE 28 472 E
US 43 90 654
US 36 28 920
EP 00 31 428 A1

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,
Kupfer, Teil B - Lieferung 2, Verlag Chemie, GmbH,
Weinheim, 8.Aufl., 1961, S.923-925;
Chemical Abstracts: Vol.109, 1988, Ref. 193165h;
Vol.113, 1990, Ref. 81510t;
Vol.118, 1993, Ref. 127654b;
Vol.118, 1993, Ref. 245071g;
Vol.119, 1993, Ref. 52427q;

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Kupfer(II)-hydroxid-phosphat

DE 195 43 803 A 1

Kupfer(II)-hydroxid-phosphat, das in der Literatur auch als basisches Kupferphosphat bezeichnet wird, wird als Additiv zu Kunststoffen zu verschiedenen Zwecken verwendet. Beispielsweise wird es gemäß den deutschen Offenlegungsschriften Nr. 3 917 294 und 4 136 994 Kunststoffen zugemischt, um sie mittels Laserstrahlen beschriftbar zu machen.

Das bekannte Verfahren zur Herstellung von Kupfer(II)-hydroxid-phosphat besteht darin, daß man basisches Kupfercarbonat in wäßriger Dispersion mit mindestens stöchiometrischen Mengen Phosphorsäure bei Temperaturen unterhalb 70°C behandelt, die entstandene Reaktionsmischung im gleichen Temperaturbereich mechanisch weiterbewegt, dann kurzzeitig auf Siedetemperatur erhitzt und schließlich das Kupfer(II)-hydroxid-phosphat abtrennt. Dieses Verfahren ist in der deutschen Offenlegungsschrift 3 342 292 beschrieben. Es hat verschiedene Nachteile. Die Reaktionszeiten sind extrem lang, bis zu 12 h, was bei der Gewinnung in großtechnischem Maßstab äußerst unerwünscht ist. Außerdem wird im Verfahren CO₂ entwickelt, das zu Schaumproblemen und Problemen der Arbeitssicherheit führt.

Als Pigment für Kunststoffe soll das Kupfer(II)-hydroxid-phosphat eine möglichst helle, hellgrüne Farbe besitzen. Diese Farbe soll reproduzierbar sein, um stets gleichbleibende Qualität der Endprodukte zu erzielen. Das in der DE-OS 33 42 292 beschriebene Herstellungsverfahren führt jedoch nicht immer zu der erwünschten hellen Farbe, und der Farbton zeigt starke Abweichungen in Abhängigkeit von geringen Abweichungen der Rohstoffqualität. Hinzu kommt, daß unvollständige Umsetzung die Endfarbe stört.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht daher darin, Kupfer(II)-hydroxid-phosphat nach einem weniger aufwendigen Verfahren mit guter Reproduzierbarkeit der Produktfarbe und mit möglichst heller Produktfarbe zu bekommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Kupfer(II)-hydroxid-phosphat durch Umsetzung einer wäßrigen Dispersion einer Kupfer(II)-Verbindung mit einer mindestens stöchiometrischen Menge Phosphorsäure und Gewinnung des Produktes aus dem Reaktionsgemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupfer(II)-Verbindung Kupfer(II)-hydroxid verwendet.

Überraschenderweise kann durch Verwendung dieser Kupferverbindung die Reaktionszeit sehr erheblich, nämlich im Regelfall auf unter 2 h, verkürzt werden, was in großtechnischem Maßstab das Verfahren wesentlich verbilligt und vereinfacht. Überraschend ist auch, daß im Gegensatz zum Verfahren der DE-OS 33 42 292 die Endfarbe des Produktes bei Schwankungen der Rohstoffqualität kaum verändert ist und daß die erwünschte hellgrüne Endfarbe erhalten wird. Hinzu kommt, daß man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine vollständige Umsetzung gewährleistet, eine CO₂-Entwicklung vermeidet und einen billigeren Rohstoff als in dem bekannten Verfahren verwendet. Die meisten dieser Vorteile waren im Hinblick auf den Stand der Technik nicht naheliegend.

Gewöhnlich wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Kupferhydroxid in wäßriger Dispersion vorgelegt, und die Phosphorsäure wird dieser wäßrigen Dispersion zweckmäßig in kleinen Mengen nach und nach, beispielsweise durch Zutropfen, zugesetzt. Günstigerweise arbeitet man mit einem Phosphorsäureüberschuß

beispielsweise von 5 Masse-% oder mehr. Die Phosphorsäure kann in beliebiger Konzentration verwendet werden. Zweckmäßig verwendet man hochkonzentrierte Säure, wie die handelsübliche 75%ige Phosphorsäure, um große Volumina zu vermeiden.

Das Reaktionsgemisch wird zweckmäßig eine bestimmte Zeit, günstigerweise ½ bis 1 ½ h, zum Sieden erhitzt. Besonders günstig ist es, wenn man in zwei Temperaturstufen arbeitet, d. h. zunächst eine Zeitlang, wie ½ bis 1 ½ h, auf eine Temperatur von 20 bis 80, insbesondere im Bereich von 50°C erwärmt und anschließend das Reaktionsgemisch, wie oben erwähnt, einige Zeit, wie ½ bis 1 ½ h, auf Siedetemperatur erhitzt. Gegebenenfalls kann es in dieser Stufe ausreichen, auf 80 bis 100°C zu erwärmen.

Anschließend an die Umsetzung, für die gewöhnlich höchstens 2 h ausreichen, wird das Verfahrensprodukt auf eine Temperatur unter 30°C abgekühlt, auf ein Filter, wie eine Membranfilterpresse, gegeben, kurz nachgewaschen, abgepreßt und trockengeblasen. Sodann wird zweckmäßig auf einen Glühverlust von weniger als 6% getrocknet und das Produkt vermahlen, so daß 50% eine Teilchengröße kleiner als 10 µm haben.

Beispiel

200 kg Kupfer(II)-hydroxid werden in 4,5 m³ Leitungswasser dispergiert. Die Farbe des Kupferhydroxids ist hellblau bis graugrün. Diese wäßrige Dispersion wird vorgelegt zu ihr werden nach und nach 160 kg 85%ige Phosphorsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird etwa 1 h bei 49 bis 51°C stehengelassen und dann 1 h zum Sieden erhitzt. In dieser Zeit findet eine vollständige Umsetzung und ein Farbwechsel nach hellgrün statt.

Dann läßt man das Reaktionsgemisch auf weniger als 30°C abkühlen und gibt es auf eine Membranfilterpresse. Der Filterkuchen wird kurz nachgewaschen, abgepreßt und trockengeblasen. Sodann wird bis zu einem Glühverlust von weniger als 6% getrocknet und derart vermahlen, daß 50% eine Teilchengröße von weniger als 10 µm haben. Die Endfarbe des Produktes ist sehr hell und von Ansatz zu Ansatz selbst bei Schwankungen der Rohstoffqualität gleich bleibend reproduzierbar. Das Produkt eignet sich gut als Pigment für Kunststoffe, wie beispielsweise zur Beschriftung mit Laserstrahlen gemäß der DE-OS 39 17 294.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kupfer(II)-hydroxid-phosphat durch Umsetzung einer wäßrigen Dispersion einer Kupfer(II)-Verbindung mit einer mindestens stöchiometrischen Menge Phosphorsäure und Gewinnung des Produktes aus dem Reaktionsgemisch, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Kupfer(II)-Verbindung Kupfer(II)-hydroxid verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen stöchiometrischen Überschuß der Phosphorsäure verwendet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung während höchstens 4 h, vorzugsweise höchstens 2 h durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Umsetzung das Reaktionsgemisch auf 80 bis 100°C,

vorzugsweise zum Sieden erhitzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Erhitzen auf 90 bis 100°C eine Zeitlang bei 20 bis 80°C, vorzugsweise im Bereich von 50°C umsetzt.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Produkt nach der Gewinnung aus dem Reaktionsgemisch trocknet und so zerkleinert, daß 50% der Teilchen eine Größe kleiner als 10 µm haben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -